

Исмаилов Ровшан Исраилович,
доктор химических наук, профессор,
Ташкентский государственный технический университет,
г.Ташкент

Ражабова Элмира Бекпулатовна, Студент,
Ташкентский государственный технический университет,
г.Ташкент

Исмаилова Раъно Музаффаровна,
кандидат технических наук, доцент,
Национальный институт художеств и дизайна им. К.Бехзода,
г. Ташкент

ОБРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ ГОРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация: в работе изучено решение вопросов направленных на разработку метода физической модификации сополимера акрилонитрила для создания процесса получения волокон с пониженной горючестью. Для достижения изучены различные системы антипиренов с учетом особенности структуры свежесформованного полиакрилонитрильного волокна с целью выбора состава замедлителя горения. Исследованы термодинамические и кинетические аспекты обработки свежесформованного полиакрилонитрильного волокна замедлителями горения. Изучен механизм ингибирования горения полиакрилонитрильного волокна выбранной системой замедлителя горения.

Ключевые слова: обработка, замедлители горения, полиакрилонитрил, волокно, материал.

Текстильные материалы и изделия на их основе широко используются в различных отраслях науки, техники и в медицине. Полиакрилонитрильные волокна широко используются для изготовления изделий текстильного, технического назначения, с комплексом ценных свойств (хемо-, низкий коэффициент теплопроводности, пушистость, объемность и др.), обладают существенным недостатком – повышенной горючестью, поэтому изделия и материалы на основе полиакрилонитрильных волокон являются пожароопасными, что затрудняет их использование в бытовом секторе. Одним из способов повышения огнестойкости полиакрилонитрильных волокон является модифицирование замедлителями горения, принцип действия которых заключается в увеличении карбонизованного остатка за счет инициирования процессов циклизации и снижения деструкции полимера, что также является важным для производства текстиля, так как позволит уменьшить его себестоимость за счет снижения энергозатрат на стадии термостабилизации, а также повысить выход волокон. Поэтому разработка модификации полиакрилонитрильных волокон замедлителями горения для снижения горючести волокна и повышения эффективности процесса термостабилизации является актуальной проблемой [1-3].



На основе нового состава замедлителя горения, в обосновании механизма ингибирования горения полиакрилонитрильного волокна предложенным составом замедлителя горения; в установлении влияния обработки свежесформованного полиакрилонитрильного волокна антипиренами на характеристику готового волокна [4-9].

В работе рассмотрена проблема выбора антипиренирующих веществ в зависимости от структуры и поверхностных особенностей свежесформованного полиакрилонитрильного волокна.

Известно, что факторами определяющими эффективность модификации, является средство химического агента к полимерному субстрату и плотность упаковки структурных элементов в волокне. При модификации гель-волокон скорость диффузионных процессов резко возрастает, если поверхность полиакрилонитрильного волокна (ПАН) и ионы, находящиеся в растворе разнозаряжены. Речь идет о ξ -потенциале ПАН-волокна и его влияние на сорбционные свойства. Известно, что ξ -потенциал ПАН-волокна изменяется при его опускании в раствор от 5 до -66 мВ и существенно зависит от pH среды. В этой связи при подборе антипирена, учитывалась его природа и способность диффузии в водных растворах, дешевизна и доступность, а также токсикологические свойства. Исследования проводили с использованием широко известных антипиренов фосфорной и метилфосфоновой кислоты.

При погружении полиакрилонитрильного волокна в водный раствор фосфорной или метилфосфоновой кислоты происходит перезарядка волокна с приобретением положительного ξ -потенциала, более 30 мВ. Определение огнезащитного эффекта по показателю кислородного индекса показало хорошие результаты – до 30%, однако после промывки этот показатель резко снижался и после 3-х жестких промывок составлял 20-22%. Возникла проблема закрепления на волокне фосфор – составляющей, с целью сохранения эффекта огнезащитности после мокрых обработок. В качестве сшивающих агентов использовали предконденсат термореактивных смол, метазин, карбамол, этамон ДС.

Свежесформованное волокно нитрон обрабатывали растворами фосфорной и метилфосфоновой кислоты в присутствии предконденсата термореактивной смолы концентраций 5 г/л, температура термофиксации – 1500С продолжительность термофиксации 15 мин. Анализ полученных данных показал, что введение сшивающего реагента не приводит к прочному закреплению фосфора и после промывки значительное его количество теряется. Также показано, что такая обработка придает волокну жесткость и снижает прочностный показатель волокна 20%.

Данные рис. 1 свидетельствуют, что равновесная сорбция фосфора из растворов метилфосфоновой кислоты протекает значительно быстрее и заканчивается в первые 30 сек. Характер кинетики в зависимости от температуры аналогичен сорбции фосфора из растворов ортофосфорной кислоты, т.е. с повышением температуры десорбционные процессы преобладают над сорбционными. Однако количество сорбированного фосфора в 2 раза больше, чем при сорбции из растворов ортофосфорной кислоты. Очевидно метилфосфоновая кислота обладает большим средством полиакрилонитрилу по сравнению с ортофосфорной. Необходимо отметить, что представленные результаты получены на образцах не подвергнутых промывке. Исследование проводили с образцами отобранными после термофиксации.



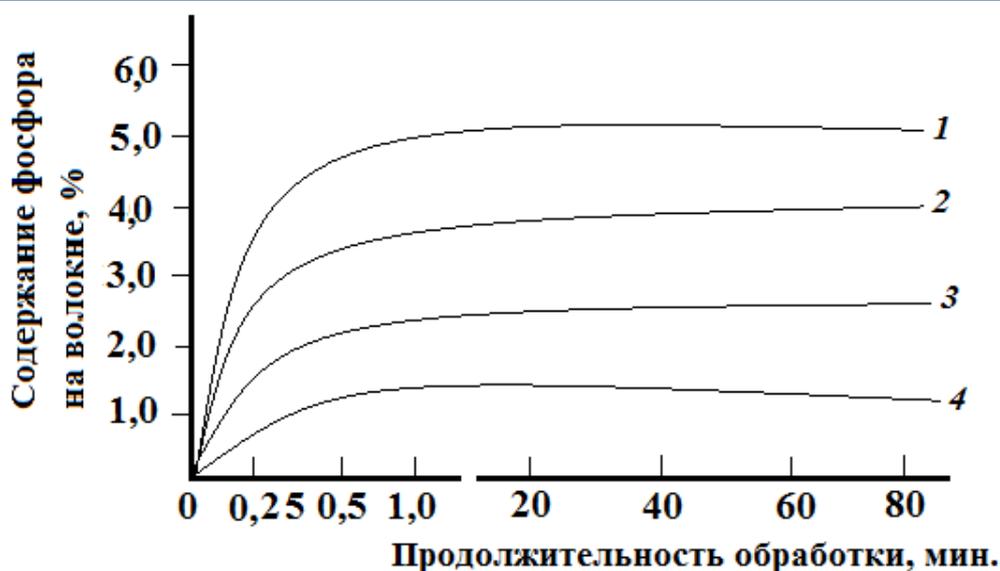


Рис. 1. Кинетика сорбции гель-волокном фосфора из водных растворов метилфосфоновой кислоты концентрацией 10 % при температурах: 1-400С; 2-600С; 3-200С; 4-800С

На основании полученных данных выбраны оптимальные условия обработки волокна нитрон водными растворами кислот (табл. 1).

Табл.1

	Ортофосфорной	Метилфосфоновой
Концентрация, %	10	10
Температура, С	30	60
Время, сек	60	30

Количественное соотношение компонентов в смесовом аппарате оказывает существенное влияние на количество сорбированных составляющих антипирена физико-механические свойства модифицированного волокна нитрон. Исследования проводили на образцах модифицированных метилфосфоновой кислотой в присутствии фторида сурьмы.

В состав антипирена вводилась метилфосфоновая кислота и трехфтористая сурьма в определенном количественном соотношении. Композицию готовили из растворов метилфосфоновой кислоты концентрацией 10% и трехфтористой сурьмы 10%. Количественное соотношение композиции пересчитывалось в чистое вещество в молях (табл. 2).

Количественное соотношение в композиции метилфосфоновой кислоты-трехфтористой сурьмы оказывает существенное влияние на остаточное содержание фосфора на волокне и как следствие на его кислородный индекс.

Необходимо отметить, что инклюдационная обработка приводит к потере прочностных свойств волокна, которые восстанавливаются после тщательной промывки. Очевидно, за счет большой внутренней поверхности гель-волокно сорбирует большое количество фосфора, которое удерживается физическими силами, а после термофиксации волокно приобретает жесткость, что оказывает влияния на разрывную нагрузку.



Табл. 2

Зависимость содержания остаточного фосфора на волокне, физико-механических свойств и кислородного индекса от количественного состава композиции метилфосфоновая кислота – фторид сурьмы (III)

Количественное соотношение МФК: SbF3 в растворе, мм	Соотношение в молях МФК: SbF3 в растворе	Содержание фосфора в волокне %		Разрывная прочность сН/текс и удлинение, %		КИ после 3-х промывок
		до промывки	после 3-х промывок	до промывки	после 3-х промывок	
Исходный		-	-	24,5/30	24,0/30	18,0
4:1	0,110:0,013	3,8	0,45	17,0/25	24,2/26	21,5
2:1	0,090:0,022	3,05	0,55	18,2/20	24,0/28	23,0
1:1	0,067:0,032	3,0	0,58	18,9/20	23,2/28	25,5
1:2	0,047:0,042	1,75	1,05	19,0/20	24,6/26	33,0
1:4	0,028:0,050	1,0	0,95	19, 2/20	24,6/26	26,0

Удаление избыточного фосфора после стирки способствует восстановлению эластичности волокна и как следствие прочностных свойств. Естественно, что максимальное остаточное содержание фосфора на волокне соответствует 1,0%, т.е. можно предположить, что этот фосфор прочно связан с функциональными группами ПАН-волокна и обеспечивает сохранение эффекта огнезащитности после 15 стирок.

Табл.3

Влияние содержания сурьмы на эффективность огнезащитного действия огнезамедлительной системы

Соотношение МФК: SbF3 в растворе, мм	Содержание элементов в волокне %		Коксовой остаток, %	Содержание фосфора в коксовом остатке		Перешло в газовую фазу, от введенного, %	В конденсированной фазе в % от введенного	КИ,%
	фосфор	сурьма		%	мг			
Исходный	-	-	85	0,50	13,0	-	-	18,0
2:1	0,65	3,5	92	0,60	11,75	27	75	25,0
1:1	0,90	4,7	77	0,50	14,70	38	62	25,5
1:2	1,05	7,5	91	1,65	15,85	27	73	33,0

Спецификой огнезащитного действия выбранной огнезамедлительной системы является заметное влияние на направления термолитиза соединений сурьмы входящей в состав огнезамедлительной системы (табл. 3).

Таким образом, разработана технология модификации ПАН волокон, с использованием замедлителей горения, обеспечивающего создание пожаробезопасных волокон текстильного и технического назначения. Исследованы особенности кинетики сорбции замедлителей горения ПАН.

Список литературы:

1. Дружинина Т.В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: уч. пособие. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006.-472 с.



2. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал. Т. XLVI.- 2002. -№ 1. -С. 31-48.

3. Бешапошникова В.И. Огнезащитная модификация синтетических волокнистых материалов // Технология текстильной промышленности. – № 1 (288). -2006.- С. 144-147.

4. Makhmatkulova Z.N., Ismailov R.I., Askarov M.A., Negmatov S.S. Some properties of modified polyacrylonitrile fibres // Fibres chemystri. -Springer New York, 2011. – Vol. 42. – №6. p. 376-378.

5. Исмаилов Р.И. Повышение качества волокнистых материалов олигомерными антипиренами // Междун. сборник научных трудов. Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг. -Шахты, 2011. -С. 148-150.

6. Исмаилов Р.И., Ташпулатов Ю.Т. Получение модифицированных химических волокон из полимерных композиций на основе полиакрилонитрила и полимерной соли N, N-диметиламиноэтилметакрилата // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Белоруси: Материалы третьей Белорусской научно-прак. конф. (с международным участием) – Могилев, 2006. – С. 378.

7. Усманов М.Х., Исмаилов Р.И., Махматкулова З.Х., Брушлинский Н.Н., Атабаев Ш. Огнезащитные полимерные и олигомерные антипирены для модификации полиакрилонитрильных волокон // Пожаровзрывобезопасность. – Москва, 2011. -Т. 20. – №6. с. 16-19.

8. Исмаилов Р.И., Усманов М.Х., Муллаянов Ш.Р., Курбанбаев Ш. Влияние антипирена на огнезащитные характеристики текстильных материалов // Материалы IV Всероссийской конф. «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации». - Екатеринбург, 2011. с. 101-103.

9. Исмаилов Р.И., Хайдаров И.Н. Изучение огнестойкости целлюлозных материалов, физически модифицированных антипиреновыми суспензиями // Universum: технические науки. – Москва. 2020. -№6 (75). -Т. 3. -С. 67-71.

